



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 41 42 388.7  
㉑ Anmeldetag: 20. 12. 91  
㉒ Offenlegungstag: 2. 7. 92

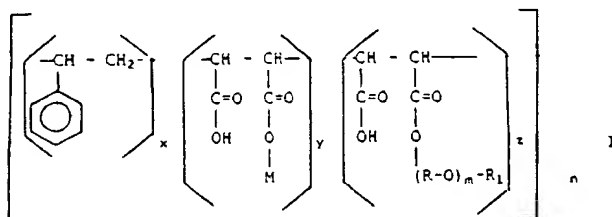
㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 81/02**  
C 08 G 77/442  
C 08 F 222/20  
C 08 F 222/16  
C 08 F 212/08  
C 08 F 8/14  
C 08 F 8/44  
C 04 B 40/06  
C 04 B 24/26  
// C 08 F 222/08 (C 04 B  
28/04, 24:26) B 01 F  
17/52

DE 41 42 388 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①  
29.12.90 DE 40 42 182.1  
⑦① Anmelder:  
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:  
Valenti, Salvatore, Dr., Binningen, CH; Leikauf,  
Bernhard, Linn, CH; Ohta, Akira, Chigasaki,  
Kanagawa, JP

- ⑤④ Copolymere von Styrol und Maleinsäurehalbestern sowie ihre Verwendung als Zementverflüssiger  
⑤⑦ Neue Copolymere als freie Säuren oder in Salzform,  
bestehend aus den im wesentlichen statistisch verteilten  
Einheiten der Formel I



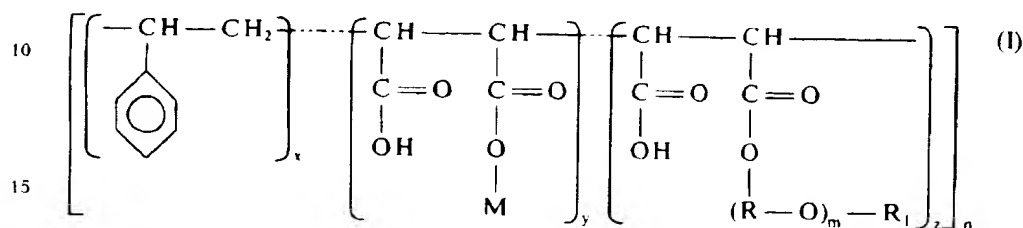
worin M Wasserstoff oder den Rest eines hydrophoben  
Polyalkylenglykols oder Polysiloxans  
R einen C<sub>2-6</sub> Alkylrest,  
R<sub>1</sub> eine C<sub>1-20</sub> Alkyl-, C<sub>5-9</sub> Cycloalkyl- oder Phenylgruppe,  
x, y und z Zahlen von 1 bis 100,  
m eine Zahl von 1 bis 100  
und n eine Zahl von 10 bis 100 bedeuten,  
wobei 1) das Verhältnis von x zu (y + z) von 10 : 1 bis 1 : 10,  
2) das Verhältnis von z zu y von 5 : 1 bis 100 : 1 und  
3) m + n = 15-100  
sind ausgezeichnete oberflächenaktive Verbindungen, die  
als Dispergatoren für organische und anorganische Materia-  
lien geeignet sind.  
Insbesondere können sie als Zusatzmittel für Zementmi-  
schungen verwendet werden.

DE 41 42 388 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Copolymere von Styrol und Maleinsäurehalbester sowie ihre Verwendung als Zementverflüssiger.

- Insbesondere betrifft die Erfindung neue Copolymere als freie Säuren oder in Salzform bestehend aus den im wesentlichen statistisch verteilten Einheiten der Formel I



worin

- M Wasserstoff oder den Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder Polysiloxans,  
R einen C<sub>2-6</sub>-Alkylrest,  
R<sub>1</sub> eine C<sub>1-20</sub>-Alkyl-, C<sub>5-9</sub>-Cycloalkyl- oder Phenylgruppe,  
x, y und z Zahlen von 1 bis 100,  
m eine Zahl von 1 bis 100 und  
n eine Zahl von 10 bis 100 bedeuten,

wobei

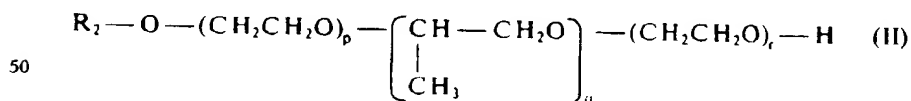
- 1) das Verhältnis von x zu (y + z) von 10 : 1 bis 1 : 10,
- 2) das Verhältnis von z zu y von 5 : 1 bis 100 : 1 und
- 3) m + n = 15 - 100.

Für den Fachmann ist es klar, daß die angegebenen Zahlen Durchschnittswerte darstellen und daß die Copolymere je nach Anteilen der eingesetzten Monomere eine mehr oder weniger gleichmäßige, enge oder breite Verteilung der angegebenen Einheiten aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von 5000 bis 100 000, weiter bevorzugt von 5000 bis 30 000 auf und bestehen bevorzugt aus etwa gleichen Anteilen Styrol- und Maleinsäure-Einheiten, d. h. das Verhältnis von x zu (y + z) liegt bevorzugt im Bereich von 3 : 1 und 1 : 3 und am meisten bevorzugt bei 1 : 1. Die am meisten bevorzugten Copolymere weisen ein Molekulargewicht von etwa 13 000 auf.

In der Formel I kann jede Alkyl- oder Alkylengruppe linear oder verzweigt sein und ist jedes R unabhängig voneinander bevorzugt eine C<sub>2-3</sub>-Alkylengruppe, weiter bevorzugt sind alle R gleich und eine Äthylengruppe. Jedes R<sub>1</sub> ist unabhängig voneinander bevorzugt Methyl oder Äthyl, weiter bevorzugt sind alle R<sub>1</sub> gleich und Methyl. m ist bevorzugt eine Zahl von 7 bis 20, weiter bevorzugt 10 - 15.

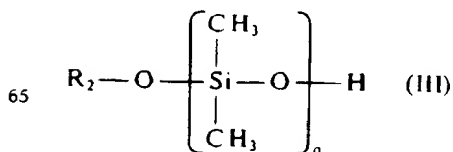
M ist bevorzugt ein Rest eines Copolymers von Äthylenoxid und Propylenoxid oder den Rest eines Polysiloxans mit Di-C<sub>1-4</sub>-alkylsiloxan-Einheiten. Die Copolymere von Äthylenoxid und Propylenoxid entsprechen der Formel II



worin

- R<sub>2</sub> Wasserstoff bedeutet oder unabhängig von R<sub>1</sub> eine dessen Bedeutungen hat,  
q eine Zahl von 10 bis 100,  
q und r Zahlen von 0 bis 100 bedeuten,  
wobei zumindest eines von p und r mindestens 1 bedeutet und q > p + r.

Bevorzugte Polysiloxane entsprechen der Formel III

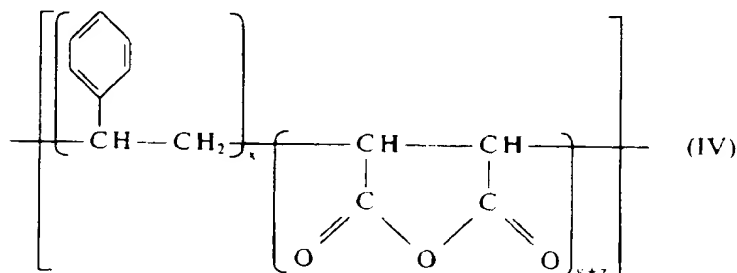


worin  $R^2$  und  $q$  die obige Bedeutung haben.

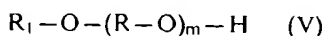
Als Alternative ist  $M$  der Rest eines Polypropylenglykols mit 10 bis 200 Propylenoxid-Einheiten.

Um das gewünschte Molekulargewicht zu erreichen, müssen die erfindungsgemäßen Copolymere mindestens 12, bevorzugt aber 18 bis 40 Einheiten der Formel I aufweisen. Die Summe von  $m$  und  $n$  ist daher bevorzugt eine Zahl von 25 bis 60. Die Säuregruppen der Copolymere können als freie Säure oder in Salzform vorliegen. Als Salze kommen Alkali-, Erdalkali-, Eisen-, Aluminium- oder (Hydroxyalkyl- oder Alkyl-) Ammoniumsalze in Betracht. Bevorzugt liegen die Copolymere als Alkali-, insbesondere als Natriumsalze vor.

Organische Copolymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I können nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden, und zwar insbesondere durch Umsetzung von Copolymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel IV



mit Polyalkylenglykoläthern der Formel V



und Verbindungen der Formel II oder III bzw. Polypropylenglykol und gewünschtenfalls Umsetzung der erhaltenen Copolymere mit einer Alkali- oder Erdalkalibase, mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, mit Ammoniak oder mit einer (Hydroxy)alkylaminoverbindung. Je nach eingesetzten Mengen ist die Umsetzung der Maleinsäureanhydridgruppen in den Copolymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel IV mit den Polyalkylenglykoläthern der Formel III und den Verbindungen der Formel II oder III bzw. Polypropylenglykol mehr oder weniger komplett, d. h. mehr oder weniger nicht veresterte Anhydridgruppen verbleiben in den Endprodukten, die aber trotzdem zur Dicarbonsäure aufgespalten werden können. Mit äquimolaren Mengen findet theoretisch eine 100%ige Umsetzung zu Halbestern statt, die aber praktisch nicht zu erreichen ist. Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Copolymere eine nicht vollständige Umsetzung der Anhydridgruppen, d. h. das Verhältnis liegt im Bereich von 0,5 bis 0,95 Mol Prozent Veresterung der Maleinsäureanhydridgruppen, was durch Bestimmung der Säurezahl im Endprodukt überprüft werden kann.

Copolymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel IV werden durch Copolymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid hergestellt und sind wohl bekannte Produkte (siehe z. B. C. E. Schildknecht, "Vinyl and related Polymers", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952).

Polyalkylenglykoläther der Formel II und V sowie Polypropylenglykol sind ebenfalls bekannte Produkte und werden durch Addition von Alkylenoxiden, insbesondere von Äthylenoxiden an Alkyl- oder Cycloalkylalkohole oder Phenole oder durch Polyaddition der Alkylenoxide hergestellt.

Die Polysiloxane der Formel III sind ebenfalls bekannte Produkte und können z. B. durch Kondensation von Dichlorodimethylsilan mit Chlorotrimethylsilan und Wasser hergestellt werden.

Die neuen Copolymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I sind ausgezeichnete oberflächenaktive Verbindungen und sind als Dispergatoren für organische und anorganische Materialien geeignet. Insbesondere können sie als Zusatzmittel für Zementmischungen verwendet werden.

Solche Zementmischungen sind z. B. Mörtel und Beton, wobei das hydraulische Bindemittel Portlandzement, Aluminiumzement oder Zementgemische, wie z. B. Pozzolanzenement, Schlackzement oder dgl., jedoch bevorzugt Portlandzement ist. Die erfindungsgemäßen Copolymere werden in Mengen von 0,01 bis 10%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3%, bezogen auf das Gewicht des Zementes eingesetzt und haben dann die Eigenschaft, die Fließ Eigenschaften der Zementmischungen günstig zu beeinflussen. Sie sind daher ausgezeichnete Superplastizier, ohne dabei die gleichen Luft einbringenden Eigenschaften von vergleichbaren Copolymeren aufzuweisen. Die erfindungsgemäß verflüssigten Zementmischungen können im übrigen weitere bekannte Zusatzmittel, wie z. B. Beschleuniger oder Verzögerer, Frostschutzmittel, Pigmente usw., enthalten.

In den folgenden Beispielen sind alle Angaben von Teilen, Verhältnissen und Prozentsen als Gewichtsangaben zu verstehen und sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

#### Herstellungsbeispiel 1

Zuerst wird in einem Kolben die Hauptmenge Maleinsäureanhydrid (26,13 Teile) unter Stickstoff bei 60° geschmolzen und mit 60 Teilen Polyäthylenglykol 500 gemischt. Unter Rühren werden noch 0,01 Teile Hydrochinonmonomethyläther und 0,666 Teile Dodecylmercaptan zugegeben und schließlich 1,17 Teile Azodiisobutyronitril aufgelöst, so daß eine gelblich gefärbte, klare Lösung entsteht.

In einen Kolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern (Dosierpumpen) werden 60 Teile Polyäthylenglykol 500 und unter Rühren 1,3 Teile Maleinsäureanhydrid gegeben. Der Kolben wird 5

Minuten mit Stickstoff gespült und weiter unter Stickstoffatmosphäre gehalten. Die klare, farblose Flüssigkeit wird auf eine Temperatur von 100° erwärmt und wenn die Temperatur erreicht wird, synchron und gleichzeitig sowohl die Lösung A mit einer Flußrate von 1,45 Teile/min als auch 26,66 Teile Styrol mit einer Flußrate von 0,45 Teile/min innerhalb von einer Stunde zugetropft. Wenn die Zugabe beendet ist, wird noch eine Stunde bei einer Temperatur von 100° weitergerührt. Dann werden noch 0,12 Teile Azodiisobutyronitril zugegeben und eine weitere Stunde bei der gleichen Temperatur gerührt.

Anschließend wird die Lösung auf eine Temperatur von 140° erwärmt und gleichzeitig 12,83 Teile Pluronic PE 6100 via Tropftrichter innerhalb von 5 Minuten zu der Lösung gegeben. Ist die Temperatur erreicht, werden zwei weiteren Stunden nachgerührt. Anschließend wird die Lösung auf etwa 60—70° abgekühlt und mit 235 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Emulsion mit etwa 28,5 Teilen 30%iger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert und auf einen Trockenstoffgehalt von 40% eingestellt.

#### Herstellungsbeispiele 2—14

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 erhält man unter Einsatz von unterschiedlichen Polyäthylenglykolen bei Molverhältnissen Säure: Halbester

1. 1 : 0,94
2. 1 : 0,85
3. 1 : 0,75
4. 1 : 0,65
5. 1 : 0,55

von unterschiedlichen Blockcopolymeren

1. PLURONIC PE 6100 (BASF)
2. PLURONIC PE 3100 (BASF)
3. SYNPERONIC PE L-61 (ICI)
4. DOWFAX 20 A 64 (DOW)
5. DOWFAX 20 A 612 (DOW)
6. SYNALOX 50—50B (DOW)
7. SYNALOX 100—150 D (DOW)
8. SYNALOX 100-D 95
9. CC-118 (NIPPON Oil & Fats)
10. CD-115 (MBT)

von Polysiloxanen

- VP 1610 (Wacker)  
SLM 50400/61 (Wacker)  
SLM 50400/62 (Wacker)  
SLM 50480/6 (Wacker)

oder von anderen Polyäthylenglykolmonomethyläther

1. MW = 500 (m = 11)
2. MW = 350 (m = 8)
3. MW = 650 (m = 15)

weitere Endprodukte mit vergleichbaren Eigenschaften.

Die Synthesen werden alle ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt. Der Polyglykol dient bei 100° als Lösungsmittel und wird bei 140° mit dem Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymer verestert.

"Pluronic" PE 6100 hat eine molare Masse des Polypropylenoxido-Blocks von 1750 g/mol und einen Anteil Polyäthylenoxid von 10%.

"Pluronic" PE 3100 hat eine molare Masse des Polypropylenoxido-Blocks von 950 g/mol und einen Anteil Polyäthylenoxid von 10%.

"Synperonic" PE L-61 ist ein Blockcopolymer von Propylenoxid und Äthylenoxid mit einer molaren Masse von 2090 g/mol.

"Dowfax" 20 A 64 ist ein Blockcopolymer von Propylenoxid und Äthylenoxid mit einer molaren Masse von 7209 g/mol.

"Dowfax" 20 A 612 ist ein Blockcopolymer von Propylenoxid und Äthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 1000.

"Synalox" 50-50 B ist ein statistisches Copolymer von Propylenoxid und Äthylenoxid mit einer molaren Masse von 1200 g/mol.

"Synalox" 100-150 D ist ein statistisches Copolymer von Propylenoxid und Äthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 2750.

CC-118 ist der Butyläther des Blockcopolymer von 27 Mol Propylenoxid und 4 Mol Äthylenoxid.

CD-115 ist ein Blockcopolymer von Propylenoxid und Äthylenoxid mit Methyläther- und Hydroxy-Endgruppen.

VP 1610 ist ein Polydimethylsiloxan mit Hydroxypropylen-Endgruppe und Molekulargewicht 650.

SLM 50400/61 ist ein Polydimethylsiloxan mit Hydroxy-Pentamethylen-Endgruppe und Molekulargewicht 3000.

SLM 50400/62 ist ein Polydimethylsiloxan mit Hydroxypropylen-Endgruppe und Molekulargewicht von 3000.

SLM 50480/6 ist ein Polydimethylsiloxan mit einer Hydroxypropylen-Endgruppe, die mit 10 Äthylenoxidgruppen veräthert ist, und einem Molekulargewicht von 1400.

#### Anwendungsbeispiel 1

Es wird nach DIN 1164, Teil 7, ein Mörtel aus folgenden Bestandteilen hergestellt: 1350 g fertig gemischter Normsand, 450 g Portlandzement und 180 g Leitungswasser. In das Wasser wird vor dem Mischen 0,3% des erfindungsgemäßen Produktes gegeben (Masse als Trockensubstanz berechnet, bezogen auf die Zementmasse). Die Mörtelherstellung erfolgt nach Norm. Unmittelbar nach der Mörtelpräparation wird die Konsistenz des Mörtels bestimmt. Dies kann z. B. nach DIN 1060, Teil 3, DIN 1048, Teil 1 oder einem anderen normierten Verfahren erfolgen.

Als Vergleichsmörtel werden Mischungen mit obiger Zusammensetzung verwendet, die entweder gar kein Zusatzmittel, oder aber ein handelsübliches Kondensationsprodukt von Naphthalin- oder Melaminsulfonat und Formaldehyd in der gleichen Dosierung (0,3% Trockensubstanz, bezogen auf die Zementdosierung) enthalten.

Es zeigt sich bei den Konsistenzmessungen, daß die mit den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellten Mörtelmischungen ein erheblich besseres Fließverhalten aufweisen als alle Vergleichsmörtel.

#### Anwendungsbeispiel 2

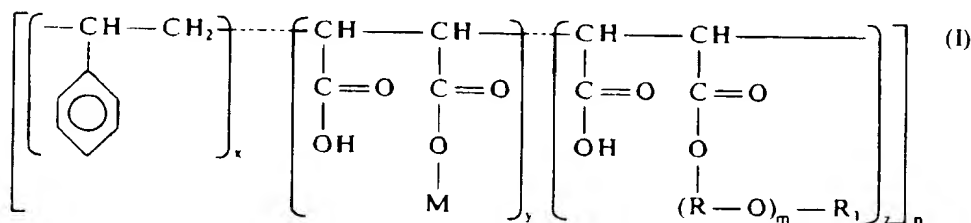
Es werden Betonmischungen nach folgender Rezeptur hergestellt: Zuschlagstoffe mit einer Sieblinie 0 bis 16 mm im Bereich A/B nach DIN 1045 (Siebdurchgang 1 mm: 20%, 4 mm: 45%, 8 mm: 70%, 16 mm: 100%; Mehlkorngelalt: 8%); Portlandzement Typ I nach ASTM C 150 der Firma Holderbank, Rekingen/AG, Zementdosierung der Mischung berechnet auf 350 kg/m<sup>3</sup> Beton; und 40% Trinkwasser, bezogen auf die Zementmasse. Das Mischen geschieht in einem Zwangsmischer, wobei innerhalb der ersten 30 Sekunden Mischzeit das Wasser zur trockenen Mischung gegeben wird und die totale Mischzeit 2 Minuten beträgt.

Zu Vergleichszwecken wird als Zusatzmittel neben dem erfindungsgemäßen Copolymer (Zusatzmittel A) ein handelsübliches Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd (Zusatzmittel B) verwendet. Beide Zusatzmittel werden mit 0,3%, berechnet als Trockensubstanz auf die Zementmasse, dem Anmachwasser beigegeben.

Nach dem Mischen wird am Frischbeton die Konsistenz bestimmt. Dies kann nach ASTM C 143 (Slump oder Setzmaß nach Abrams) oder nach DIN 1048 (Ausbreitversuch) geschehen. In allen Fällen zeigt sich, daß die Mischung mit dem erfindungsgemäßen Copolymer als Zusatzmittel eine erheblich bessere Konsistenz und Fließverhalten aufweist als die Betonmischung ohne Zusatzmittel und die Mischung mit dem Vergleichsprodukt (Zusatzmittel B).

#### Patentansprüche

1. Neue Copolymere als freie Säuren oder in Salzform bestehend aus den im wesentlichen statistisch verteilten Einheiten der Formel I



worin

M Wasserstoff oder den Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder Polysiloxans,

R einen C<sub>2-6</sub>-Alkylrest,

R<sub>1</sub> eine C<sub>1-20</sub>-Alkyl-, C<sub>5-9</sub>-Cycloalkyl- oder Phenylgruppe,

x, y und z Zahlen von 1 bis 100,

m eine Zahl von 1 bis 100 und

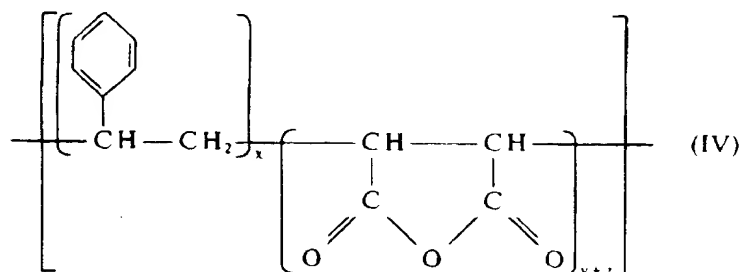
n eine Zahl von 10 bis 100 bedeuten,

wobei

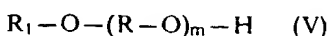
1) das Verhältnis von x zu (y + z) von 10 : 1 bis 1 : 10,

- 2) das Verhältnis von z zu y von 5 : 1 bis 100 : 1 und  
3)  $m + n = 15 - 100$ .

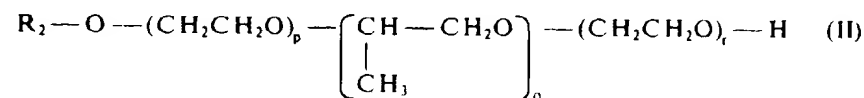
2. Verfahren zur Herstellung von neuen Copolymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel IV



mit Polyalkylenglykoläthern der Formel V



worin m, R und  $\text{R}_1$  die obige Bedeutungen haben, und Verbindungen der Formel II oder III

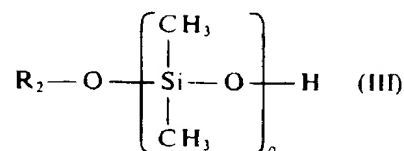


worin

$\text{R}_2$  Wasserstoff bedeutet oder unabhängig von  $\text{R}_1$  eine dessen Bedeutungen hat, q eine Zahl von 10 bis 100,

q und r Zahlen von 0 bis 100 bedeuten,

wobei zumindest eines von p und r mindestens 1 bedeutet und  $q > p + r$



worin  $\text{R}_2$  und q die obige Bedeutung haben,

oder mit einem Polypropylenglykol mit 10 bis 200 Propylenoxid-Einheiten umgesetzt und gewünschtenfalls mit einer Alkali- oder Erdalkalibase, mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, mit Ammoniak oder mit einer (Hydroxy)alkylaminoverbindung weiter umgesetzt.

3. Verwendung der neuen Copolymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I gemäß Anspruch 1 als Zusatzmittel für Zementmischungen.